

METHOD FOR REUSING POLYESTER CHIP

Patent Number: WO0116208
Publication date: 2001-03-08
Inventor(s): UMEMOTO HIROTOSHI (JP); OGURI HIROYUKI (JP); MATSUMOTO MASAHIRO (JP)
Applicant(s):: NIPPON PAINT CO LTD (JP); UMEMOTO HIROTOSHI (JP); OGURI HIROYUKI (JP); MATSUMOTO MASAHIRO (JP)
Requested Patent: WO0116208
Application Number: WO2000JP05778 20000828
Priority Number(s): JP19990239308 19990826; JP19990239309 19990826
IPC Classification: C08G63/91 ; C08J11/24
EC Classification: C08J11/24, C08G63/183
Equivalents: DE10082910T

Abstract

A method for reusing a polyester chip by subjecting a polyester chip having polybasic acid units the major acid unit of which is a terephthalic acid unit and a polyol to transesterification and then subjecting the resultant and a polybasic acid to transesterificating to produce a modified polyester resin. Another method for reusing a polyester chip by subjecting a polyester chip having polybasic acids the major acid unit of which is a terephthalic acid unit and a polybasic acid to transesterification and subjecting the resultant and a polyol to transesterification to produce a modified polyester resin. Modified polyester resins produced by the methods and used as binders for paint, adhesive, ink, and so forth are provided.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年3月8日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/16208 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 63/91, C08J 11/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05778

(22) 国際出願日: 2000年8月28日 (28.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/239308 1999年8月26日 (26.08.1999) JP
特願平11/239309 1999年8月26日 (26.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ペイント株式会社 (NIPPON PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒531-8511 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大栗弘之

(OGURI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒630-0112 奈良県生駒市鹿ノ台東2丁目5番8号 Nara (JP). 松本正博 (MATSUMOTO, Masahiro) [JP/JP]; 〒603-8105 京都府京都市北区小山西玄以町35 Kyoto (JP). 梅本弘俊 (UMEMOTO, Hirotoshi) [JP/JP]; 〒611-0031 京都府宇治市広野町小尾根138-97 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, DE, ID, JP, KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR REUSING POLYESTER CHIP

(54) 発明の名称: ポリエステルチップの再利用方法

(57) Abstract: A method for reusing a polyester chip by subjecting a polyester chip having polybasic acid units the major acid unit of which is a terephthalic acid unit and a polyol to transesterification and then subjecting the resultant and a polybasic acid to transesterification to produce a modified polyester resin. Another method for reusing a polyester chip by subjecting a polyester chip having polybasic acids the major acid unit of which is a terephthalic acid unit and a polybasic acid to transesterification and subjecting the resultant and a polyol to transesterification to produce a modified polyester resin. Modified polyester resins produced by the methods and used as binders for paint, adhesive, ink, and so forth are provided.

(57) 要約:

本発明は、テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステルチップとポリオールとをエステル交換反応させ、ついで多塩基酸を反応させて改質ポリエステル樹脂を得るポリエステルチップの再利用方法、テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステルチップと多塩基酸とをエステル交換反応させ、ついでポリオールを反応させて改質ポリエステル樹脂を得るポリエステルチップの再利用方法、これらの方法により得られる、塗料、接着剤、インク等のバインダーとして適用可能な改質ポリエステル樹脂を提供する。

WO 01/16208 A1

明細書

ポリエステルチップの再利用方法

5 技術分野

本発明は、資源リサイクルを目的として回収された容器あるいは産業廃棄物のポリエステルチップの利用方法、並びにこの方法から得られる改質ポリエステル樹脂に関する。

10 背景技術

従来から、ポリエステル樹脂、特にテレフタル酸とジオールとを共重合したポリエステル樹脂は、繊維、フィルム、その他の成型用品用途として広範にかつ多量に用いられている。

- 通常、ポリエステル樹脂の繊維、フィルム、その他の成型品等の物品を製造するための種々の工程では、不良品あるいは屑が多かれ少なかれ発生する。資源の有効利用の見地から、そのような不良品および屑、並びに上記ポリエステル物品そのものを再利用することが極めて重要となってきた。また、近年、リサイクル運動が活発になるにつれて、家庭のゴミから回収されるポリエチレンテレフタレート（PET）製品の量も大幅に増加してきていることから、それらの回収・再利用も現在取り組まなければならない重要な課題の一つである。

上記不良品および屑、並びに廃棄および回収されたポリエステル物品（以下、これらをまとめて「回収ポリエステル」と呼ぶ。）の再利用方法は、既にいくつか報告されており、例えば、特開平6-166747号公報には、PET解重合を利用した再生PETの製造方法について開示されている。

- この方法によって再生されたPETは、解重合時に高粘度状態で加熱することから着色し易く、この方法で得られたPETは通常の繊維やフィルム用にしか利用することができない。

また、特公昭62-56893号公報には、医療用繊維として用いられるポリエチレンテレフタレートの難染性の欠点を改良するために、ポリエチレンテレフ

タレートからなる繰り返し単位 20 モル以下を含有する改質原料を用いて染色性を改良した改質ポリエステル樹脂繊維の製造方法が記載されている。しかしながら、この PET 含有改質ポリエステル樹脂は、繊維用であって、分子量が大きく、溶剤溶解性がほとんど無く、また室温から少なくとも 190℃ までは流動性が無い
5 ため、薄膜 (20 ~ 60 μm) 形成が不可能である。

このように、回収ポリエステルの改質して得られた樹脂の用途は繊維やフィルムに限られており、塗料、接着剤やインク等のバインダーとして利用できるものはほとんどなかった。

10 発明の開示

本発明の目的は、回収ポリエステルの再利用することによって、塗料、接着剤やインク等のバインダーとしても適用可能な改質ポリエステル樹脂を得る再利用方法を提供することにある。

本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、良好な薄膜形成
15 性を有し、かつ室温 ~ 140℃ において優れた流動性を示し、更に架橋剤と反応し得るに十分な官能基量を有する改質ポリエステル樹脂を得る方法を見出した。

本発明は、テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステル (a)、ポリオール (b) 及び多塩基酸 (c) の合計を 100 重量部として、

上記ポリエステルチップ (a) 5 ~ 60 重量部と、

20 上記ポリオール (b) 5 ~ 40 重量部とをエステル交換反応させ、ついで上記多塩基酸 (c) 10 ~ 60 重量部を反応させて、

数平均分子量 1000 ~ 10000、酸価 1 ~ 100、OH 価 30 ~ 200 の改質ポリエステル樹脂を得るポリエステルの再利用方法であって、上記改質ポリエステル樹脂を得るのに用いる原料において、総水酸基モル数が総カルボキシル基モル数の 1.03 倍以上であることを特徴とするポリエステルの再利用方法を提供す
25 る。

本発明は、また、テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステルチップ (a)、ポリオール (b) 及び多塩基酸 (c) の合計を 100 重量部として、上記ポリエステルチップ (a) 5 ~ 60 重量部と、

上記多塩基酸 (c) 10～60 重量部とをエステル交換反応をさせ、ついで
上記ポリオール (b) 5～40 重量部を反応させ、
数平均分子量 1000～3000、酸価 3～100、OH 価 30～200 の改質
ポリエステル樹脂を得るポリエステルチップの再利用方法であって、上記改質ポ
リエステル樹脂を得るのに用いる原料において、総水酸基モル数が総カルボキシ
5 リエステル樹脂を得るのに用いる原料において、総水酸基モル数が総カルボキシ
ル基モル数の 1.03 倍以上であることを特徴とするポリエステルチップの再利
用方法を提供する。

本発明は、更に、上記ポリエステルチップの再利用方法により得られる改質ポ
リエステル樹脂をも提供する。

10 なお、本発明において「ポリエステルチップ」、「回収ポリエチレンテレフタレ
ート (回収 PET)」および「回収ポリブチレンテレフタレート」とは、資源リ
サイクルを目的として回収された容器ポリエチレン (ブチレン) テレフタレート
あるいは産業廃棄物ポリエチレン (ブチレン) テレフタレートを意味し、ポリエ
ステル製品 (例えば、繊維、フィルムおよびその他の成型品等の物品) を製造す
15 るための種々の工程で発生する不良品あるいは屑の粉碎物をも含むものとする。

本発明において「改質ポリエステル樹脂」とは、上記「ポリエステルチップ」
を再利用して合成されたポリエステル樹脂を意味する。

発明の詳細な開示

20 以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の第 1 の態様は、

テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステルチップ (a)、ポリオール
(b) 及び多塩基酸 (c) の合計を 100 重量部として、

上記ポリエステルチップ (a) 5～60 重量部と、

25 上記多塩基酸 (c) 10～60 重量部とをエステル交換反応をさせ、ついで
上記ポリオール (b) 5～40 重量部を反応させ、

数平均分子量 1000～10000、酸価 1～100、OH 価 30～200 の改
質ポリエステル樹脂を得るポリエステルチップの再利用方法であって、上記改質
ポリエステル樹脂を得るのに用いる原料において、総水酸基モル数が総カルボキ

シル基モル数の 1.03 倍以上であることを特徴とするポリエステルチップの再利用方法である。

上記ポリエステルチップ (a) とポリオール (b) と多塩基酸 (c) の量については、それらの合計量を 100 重量部とした場合の配合量を意味する。

- 5 本発明でリサイクルの対象となるのは、テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステルチップ (a) である。ポリエステルは一般的に多塩基酸とジオールとによって得られるが、上記ポリエステルチップ (a) は、テレフタル酸を多塩基酸の主成分として用いて得られたものである。上記ポリエステルチップ (a) は、例えば、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンテレフタレートからなる。また、上記ポリエステルチップ (a) は後述するように、それが加水分解して得られる水酸基とカルボキシル基の量を知るため、これを得るのに用いられた原料およびその構成比が既知である必要がある。
- 10

- 上記ポリエステルチップ (a) は、使用後の繊維、フィルムおよびその他の成型品等の物品、並びにそれらの製造工程で発生する不良品や屑から得られるものであり、その大きさが 20 mm 角以下のペレット、チップまたは粉砕物の形態であることが望ましい。上記ポリエステルチップ (a) の大きさが 20 mm 以下であれば、工程中における溶解時間を短縮することができ、また、上記のようなペレット等とすることで、見掛けの比重を大きくすることができる。
- 15

- 本発明の第 1 の態様であるポリエステルチップの再利用方法においては、上記
- 20 ポリエステルチップ (a) 5～60 重量部とポリオール (b) 5～40 重量部とをエステル交換反応させる。上記ポリエステルチップ (a) の量が、5 重量部未満では、再利用されるポリエステル樹脂の改質効果が期待できず、また、本発明の目的である資源のリサイクルに効を奏しない。反対に 60 重量部を超えると、溶剤溶解性が極めて悪くなるとともに 140℃以下の温度における流動性が著しく低下するために塗料等用のバインダーとして適さない。上記ポリエステルチップ (a) の量は、好ましくは 10～50 重量部であり、より好ましくは 15～40 重量部である。
- 25

また、ポリオール (b) の量が 5 重量部より少なければ、得られる改質ポリエステル樹脂が塗料等用のバインダーとしては分子量が高すぎ、十分な溶剤溶解性、

流動性を確保するのが難しく、また硬化剤と反応させるに十分な官能基量を導入できない。反対に40重量部を超えると官能基量が多くなりすぎたり、分子量が低くなりすぎるため好ましくない。上記ポリオール(b)の量は、好ましくは15~40重量部である。

- 5 上記ポリオール(b)としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、
1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、
1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、
ネオペンチルグリコール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-シクロヘキサジ
10 メタノール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、2-ブチ
ル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジ
オール、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール、水素化ビスフェノールA等
のジオール類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、
ペンタエリスリトール等の3価以上のポリオール類を使用してもよい。さらに、
ヒドロキシル基末端ポリアルカジエンジオール類を使用してもよく、それは、例
15 えば、1, 4-ポリイソプレンジオールおよび1, 2-ポリブタジエンジオール
並びにそれらの水素添加物であり得る。

- 上記ヒドロキシル基末端ポリアルカジエンジオールの市販品の例としては、エ
ポール（水素化ポリイソプレンジオール、分子量1, 860、平均重合度26、
出光石油化学社製）、PIP（ポリイソプレンジオール、分子量2, 200、平
20 均重合度34、出光石油化学社製）、ポリテールHA（水素化ポリブタジエンジ
オール、分子量2, 200、平均重合度39、三菱化学社製）、R-45HT（ポ
リブタンジオール、分子量2, 270、平均重合度42、出光石油化学社製）等
が挙げられる。

- 25 なお、上記ポリオール(b)は、それぞれ2種以上を混合して用いることがで
きる。

上記ポリエステルチップ(a)とポリオール(b)とのエステル交換反応は、
上記ポリエステルチップ(a)とポリオール(b)とを混合し、これを加熱する
ことによりエステル交換反応を進行させる。この反応には油脂成分を併用しても
よい。これらの油脂成分が系内に存在すると、ポリエステルチップ(a)と油脂

成分とのエステル交換反応が同時に進行するため有利である。上記油脂成分の配合量は、上記ポリエステルチップ（a）、ポリオール（b）、多塩基酸（c）及び油脂成分の合計量 100 重量部に対して、油脂成分が脂肪酸の場合には 5～15 重量部、油脂の場合には 5～70 重量部であることが好ましい。

- 5 上記脂肪酸としては、炭素数 6～24 のものを用いることができる。これらは直鎖でも分枝でもよく、飽和でも不飽和であってもよい。好ましくは炭素数 12～18 のものが用いられる。これらの脂肪酸の例は、ヒマシ油、アマニ油、桐油、サフラワー油、大豆油、トール油、ヤシ油、パーム核油、ぬか油の脂肪酸を挙げることができる。また、油脂については、例えば、上記脂肪酸とグリセリンとの
- 10 トリグリセリドを主成分とするもの等を用いることができる。

また、エステル交換触媒を、上記ポリエステルチップ（a）の配合量に対し所定量、例えば 0.005～5 重量％使用することができる。

- 15 上記エステル交換触媒としては、例えば、ジブチルスズオキシサイド、モノブチルスズ-2-エチルヘキサノエート、モノブチルスズオキシサイド等の有機スズ化合物および三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の公知の触媒を使用することができる。

- 20 このエステル交換反応は、例えば、220～250℃で加熱するものであるが、上記ポリエステルチップ（a）の塊が目視で認められなくなり、得られる反応物が均一で透明になった時を反応の終点とする。このステップの所要時間は、例えば、加熱温度が 235℃の場合、20 分程度である。

本発明のポリエステルチップの再生方法においては、ついで先に得られた反応物に多塩基酸（c）10～60 重量部を反応させる。

- 25 上記多塩基酸（c）が 10 重量部より少なければ、得られる改質ポリエステル樹脂中の分子量が低くなり好ましくなく、60 重量部を超えると、分子量が高くなりすぎるため好ましくない。上記多塩基酸（c）の量は、好ましくは 30～55 重量部である。

上記多塩基酸（c）としては、一般的にポリエステル製造方法で用いられるカルボン酸および／または酸無水物を用いることができる。これら多塩基酸（c）

の例としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、等の芳香族多価カルボン酸および酸無水物；ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、1, 4-および1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式多価カルボン酸および酸無水物；無水マレイン酸、フマル酸、無水コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の脂肪族多価カルボン酸および酸無水物が挙げられる。また、少量であれば、無水トリメリット酸や無水ピロメリット酸等の3官能以上のカルボン酸を使用してもよい。上記多塩基酸(c)は、2種以上を混合して用いることができる。

この反応では、上記多塩基酸(c)の他に、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシピバリン酸、1, 2-ジヒドロキシステアリン酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸、2, 2-ジメチロールヘキサン酸、2, 2-ジメチロールオクタン酸等の水酸基とカルボキシル基とを有する化合物、あるいは、安息香酸、*t*-ブチル安息香酸等のモノカルボン酸を少量、例えば、上記多塩基酸(c)に対して10重量%以下で添加してもよい。これらは、2種以上を混合して用いることができる。

さらに先に述べた成分以外に、例えば、カージュラーE（商品名：シェル化学社製）等のモノエポキサイド化合物、およびラクトン類をポリオールと併用できる。ラクトン類は、多価カルボン酸およびポリオールのポリエステル類へ開環付加してグラフト鎖を形成し得るものであり、例えば、 β -プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプリラクトン、クロトラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン等が挙げられるが、中でも ϵ -カプロラクトンがもっとも好ましい。これらの成分は、改質ポリエステル樹脂を得るのに用いた、溶剤以外の原料中で5～30重量%となる量を用いることができる。

25 本発明の第1の態様であるポリエステルチップの再利用方法においては、上記改質ポリエステル樹脂を得るのに用いる原料において、総水酸基モル数が総カルボキシル基モル数の1.03倍以上になるように配合する必要がある。上記総水酸基モル数が上記総カルボキシル基モル数の1.03倍未満では反応時間が必要以上に長くなり、また塗料用樹脂として用いる場合に必要な官能基量を確保でき

なくなるため好ましくない。上記総水酸基モル数は、上記総カルボキシル基モル数の 1.05 倍以上であることが好ましい。ここで、上記改質ポリエステル樹脂を得るのに用いる原料とは、上記ポリエステルチップ (a)、上記ポリオール (b) 及び上記多塩基酸 (c)、並びに、上述のように必要に応じて加える上記油脂成分、上記水酸基とカルボキシル基とを有する化合物、上記モノカルボン酸、上記モノエポキサイド化合物及び上記ラクトン類やその他の成分である。なお、揮発成分である溶剤は、ここでいう原料には含めない。

なお、原料中の総水酸基モル数及び総カルボキシル基モル数は以下のようにして計算するものとする。上記ポリエステルチップ (a) については、これを完全に加水分解して得られる水酸基とカルボキシル基のモル数を計算して求め、これを上記ポリエステルチップ (a) の水酸基モル数とカルボキシル基モル数とする。このためにポリエステルチップ (a) を得るのに用いられた原料及びその構成比が既知である必要がある。また、ポリオール (b)、多塩基酸 (c)、上記水酸基とカルボキシル基とを有する化合物及び上記モノカルボン酸については、それぞれが有する水酸基及びカルボキシル基のモル数が計算の対象となる。さらに油脂成分のうち、脂肪酸については、ポリオール (b) 及び多塩基酸 (c) と同様に考え、一方、油脂については、上記ポリエステルチップ (a) と同様に、これを完全に加水分解して得られる水酸基とカルボキシル基のモル数を計算して求めて水酸基モル数とカルボキシル基モル数とする。また、モノエポキサイド化合物は 1 分子に水酸基を 1 つ有する化合物として水酸基モル数を求め、ラクトン類は 1 分子に水酸基とカルボキシル基とをそれぞれ 1 つずつ有する化合物として水酸基及びカルボキシル基のモル数を求める。このようにして得られたそれぞれの成分の水酸基モル数とカルボキシル基モル数とを合計することにより、原料中の総水酸基モル数及び総カルボキシル基モル数が求められる。

本発明の第 1 の態様であるポリエステルチップの再利用方法における、先に得られたエステル交換反応物と上記多塩基酸 (c) との反応は、エステル交換反応物を 200℃以下に冷却し、所定量の多塩基酸 (c) および必要に応じて、上記油脂成分やその他の成分、並びにキシレン等の水と共沸する溶剤を加えて 200～240℃で所定の酸価、粘度になるまで反応させる。上記溶剤は、上記エステ

ル交換反応物、上記多塩基酸（c）および必要に応じて加える上記油脂成分やその他の成分とからなる反応混合物の重量に対して、例えば1～10重量％加えることができる。

5 本発明の第2の態様は、

テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステルチップ（a）、ポリオール（b）及び多塩基酸（c）の合計を100重量部として、

上記ポリエステルチップ（a）5～60重量部と、

上記多塩基酸（c）10～60重量部とをエステル交換反応をさせ、ついで

10 上記ポリオール（b）5～40重量部を反応させて、

数平均分子量1000～10000、酸価1～100、OH価30～200の改質ポリエステル樹脂を得るポリエステルの再利用方法であって、上記改質ポリエステル樹脂を得るのに用いる原料において、総水酸基モル数が総カルボキシル基モル数の1.03倍以上であることを特徴とするポリエステルの再利用方法である。

15

上記反応においても、上記ポリエステルチップ（a）とポリオール（b）と多塩基酸（c）の量については、それらの合計量を100重量部とした場合の配合量を意味する。

上記ポリエステルチップ（a）についての説明は、上記本発明の第1の態様におけるポリエステルチップ（a）についてのものと同様である。

20

本発明の第2の態様であるポリエステルの再利用方法においては、まず、上記ポリエステルチップ（a）5～60重量部と、多塩基酸（c）10～60重量部とをエステル交換反応させる。上記多塩基酸（c）の量が10重量部より少なければ得られる改質ポリエステル樹脂中の分子量が高くなるため好ましくなく、60重量部を超えると上記分子量が低くなり好ましくない。上記多塩基酸（c）の量は、好ましくは30～55重量部である。

25

上記多塩基酸（c）としては、上記本発明の第1の態様において例示したものを使用することができる。上記の反応では、上記多塩基酸（c）の他に、上記本発明の第1の態様において説明したような、水酸基とカルボキシル基とを有する

化合物、又は、モノカルボン酸が少量含まれていてもよい。

なお、上記多塩基酸（c）、上記水酸基とカルボキシル基とを有する化合物及び上記モノカルボン酸は、それぞれ2種以上を混合して用いることができる。

上記ポリエステルチップ（a）と多塩基酸（c）とのエステル交換反応は、上記ポリエステルチップ（a）と多塩基酸（c）とを混合し、これを加熱することによりエステル交換反応を進行させる。多塩基酸（c）として酸無水物を使用する場合には、無水基を開き、遊離のカルボン酸を生成するに必要なポリオールを同時に使用する必要がある。例えば無水フタル酸1モルを使用する場合、0.5～1.5モル量の水酸基を有するポリオールを用いる必要がある。

この反応には、上記本発明の第1の態様におけるエステル交換反応と同様の理由から、脂肪酸を併用してもよい。上記脂肪酸の好ましい含有量、並びに、使用し得る脂肪酸は、上記第1の態様における脂肪酸と同様である。なお、油脂はカルボキシル基が過剰になってしまうため、ここでは通常使用しない。

この反応には、また、エステル交換触媒を使用することができ、その含有量及び使用し得るエステル交換触媒は、上記本発明の第1の態様におけるエステル交換触媒と同様である。

このエステル交換反応は、例えば、220～250℃で加熱するものであるが、上記ポリエステルチップの塊が目視で認められなくなり、得られる反応物が均一で透明になった時を反応の終点とする。このステップの所要時間は、例えば、加熱温度が235℃の場合、10～40分程度である。

本発明のポリエステルチップの再利用方法においては、ついで先に得られた反応物にポリオール（b）5～40重量部、及び必要に応じて上記脂肪酸を反応させる。

上記ポリオール（b）としては、上記本発明の第1の態様におけるポリオール（b）と同様のものを使用することができ、これらは、2種以上を混合して用いることができる。

本発明の第2の態様であるポリエステルチップの再利用方法においては、上記ポリオール（b）は、5～40重量部使用する。上記ポリオール（b）が5重量部より少なければ得られる改質ポリエステル樹脂中の官能基量が少なくなり好ま

しくない。他方、40重量部を超えると官能基量が多すぎたり、低分子量となりすぎたりするため好ましくない。

5 本発明の第2の態様であるポリエステルチップの再利用方法においても、モノエポキサイド化合物及びラクトン類をポリオールと併用することができ、その含有量及び使用し得るモノエポキサイド化合物及びラクトン類は、上記本発明の第1の態様におけるものと同様である。

10 本発明の第2の態様であるポリエステルチップの再利用方法においては、上記多塩基酸(c)と上記ポリオール(b)は、上記改質ポリエステル樹脂を得るのに用いる原料において、総水酸基モル数が総カルボキシル基モル数の1.03倍以上、好ましくは1.05倍以上になるように配合する必要がある。総水酸基モル数が総カルボキシル基モル数の1.03倍未満では、反応時間が必要以上に長くなり、また、塗料用樹脂として用いる場合に必要な官能基量を確保できなくなるため好ましくない。なお、総水酸基モル数及び総カルボキシル基モル数については、本発明の第1の態様における説明がそのまま適用される。

15 本発明の第2の態様であるポリエステルチップの再利用方法における、先に得られたエステル交換反応物と上記ポリオール(b)との反応は、エステル交換反応物を200℃以下に冷却し、所定量のポリオール(b)および必要に応じて、上記脂肪酸やその他の成分、並びにキシレン等の水と共沸する溶剤を加えて200～240℃で所定の酸価、粘度になるまで反応させる。上記溶剤は、上記エス
20 テル交換反応物、上記多塩基酸(c)および必要に応じて加える上記その他の成分とからなる反応混合物の重量に対して1～10重量%加えることが好ましい。

25 このようにして、本発明の第1の態様又は第2の態様により、改質ポリエステル樹脂が得られる。この改質ポリエステル樹脂は、使用形態に合わせて所定の溶剤で希釈されて用いられるが、その樹脂特数は、数平均分子量が1000～10000、好ましくは1000～3000、樹脂酸価が1～100、好ましくは2～50、OH価が30～200、好ましくは30～150、脂肪酸含有量が0～70重量%であり得る。上記脂肪酸含有量は、本発明の改質ポリエステル樹脂を得るのに用いた、原料中に占める脂肪酸の割合を意味する。なお、油脂を用いた

場合には、その油脂中に含まれる脂肪酸の量により計算を行う。これらの範囲外では、塗料等用のバインダーとして使用することが困難である。また、上記改質ポリエステル樹脂は、高粘度状態で加熱されないことから、着色しにくいので、塗料用等のバインダーとして好適である。このような樹脂特徴を有することにより、本発明の改質ポリエステル樹脂は、特に、塗料用樹脂として用いることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

加熱装置、攪拌機、窒素導入管および分留管を装備した反応容器に、5 mm角に粉碎した回収PET 25.56重量部、トリメチロールプロパン 13.11重量部、ネオペンチルグリコール 20.48重量部、エステル交換触媒としてジブチルスズオキサイド 0.027重量部を仕込み240℃で反応させた。昇温後20分で回収PETの塊が無くなったため180℃まで冷却し、無水フタル酸 19.92重量部、アジピン酸 19.92重量部、さらに反応で生成する水を除くために仕込み量の3重量%のキシレンを加え220℃で反応させ、樹脂酸価15となるところまで反応を継続させた。反応終了後、生成物を冷却し、得られた樹脂にキシレン／n-ブタノール＝8／2（容積比）の混合溶剤を加え、樹脂の不揮発分を60%に調整した。その結果、粘度 η 、酸価14.5、OH価100、GPCでの重量平均分子量53000、数平均分子量1800、脂肪酸含有量0重量%の改質ポリエステル樹脂溶液を得た。用いた原料において、総水酸基モル数は総カルボキシル基モル数の1.18倍であった。

実施例 2

加熱装置、攪拌機、窒素導入管および分留管を装備した反応容器に、5 mm角に粉碎した回収PET 17.0重量部、ペンタエリスリトール 11.9重量部、ネオペンチルグリコール 6.3重量部、大豆油 41.9重量部、エステル交換触媒としてジブチルスズオキサイド 0.02重量部を仕込み240℃で反応させた。

昇温後20分で回収PETの塊が無くなったため180℃まで冷却し、無水フタル酸25.5重量部、さらに反応で生成する水を除くために仕込み量の3重量%のキシレンを加え230℃で反応させ、樹脂酸価10となるまで反応を継続させた。反応終了後、生成物を冷却し、得られた樹脂にキシレン／n-ブタノール=8／2（容積比）の混合溶剤を加え、樹脂の不揮発分を60%に調整した。その結果、粘度Y、酸価9.8、OH価80、GPCでの重量平均分子量51000、数平均分子量2000、脂肪酸含有量40重量%の改質ポリエステル樹脂溶液を得た。用いた原料において、総水酸基モル数は総カルボキシル基モル数の1.19倍であった。

- 10 実施例1、2で得られた改質ポリエステル樹脂溶液は、透明で、それぞれガードナー色数1及び3のほとんど無色の流動性液体であり、溶剤型塗料用ポリエステル樹脂としての用途に適していた。

実施例3

- 15 加熱装置、攪拌機、窒素導入管および分留管を装備した反応容器に、5mm角に粉碎した回収PET24.19重量部、アジピン酸24.19重量部、エステル交換触媒としてジブチルスズオキサイド0.03重量部を仕込み240℃で反応させた。昇温後20分で回収PETの塊が無くなったため180℃まで冷却し、ぬか油脂肪酸35.00重量部、ペンタエリスリトール11.43重量部、ネオペンチルグリコール12.94重量部、さらに反応で生成する水を除くために仕込み量の3重量%のキシレンを加え220℃で反応させ、樹脂酸価15となるまで反応を継続させた。反応終了後、生成物を冷却し、得られた樹脂にキシレン／n-ブタノール=8／2（容積比）の混合溶剤を加え、樹脂の不揮発分を60%に調整した。その結果、粘度Y、酸価14.6、OH価80、GPCでの重量平均分子量55000、数平均分子量1800、脂肪酸含有量35重量%の改質ポリエステル樹脂溶液を得た。用いた原料において、総水酸基モル数は総カルボキシル基モル数の1.18倍であった。

実施例4

加熱装置、攪拌機、窒素導入管および分留管を装備した反応容器に、5mm角に粉碎した回収PET18.1重量部、無水フタル酸27.1重量部、ぬか脂肪

酸 35.0 重量部、ネオペンチルグリコール 10.6 重量部、エステル交換触媒としてジブチルスズオキサイド 0.02 重量部を仕込み 240℃で反応させた。昇温後 20 分で回収 PET の塊が無くなったため 180℃まで冷却し、ペンタエリスリトール 14.3 重量部、さらに反応で生成する水を除くために仕込み量の 5 3 重量%のキシレンを加え 220℃で反応させ、樹脂酸価 15 となるところまで反応を続けた。反応終了後、生成物を冷却し、得られた樹脂にキシレン／n-ブタノール=8／2（容積比）の混合溶剤を加え、樹脂の不揮発分を 60%に調整した。その結果、粘度 W、酸価 14.8、OH 価 80、GPC での重量平均分子量 60000、数平均分子量 1900、脂肪酸含有量 35 重量%の改質ポリエ
10 ステル樹脂溶液を得た。用いた原料において、総水酸基モル数は総カルボキシル基モル数の 1.20 倍であった。

実施例 3、4 で得られた改質ポリエステル樹脂溶液は、透明でガードナー色数 3 のほとんど無色の流動性液体であり、溶剤型塗料用ポリエステル樹脂としての用途に適していた。

15 参考例 1

実施例 1 で使用したのと同じ反応容器に、無水フタル酸 26.57 重量部、大豆油脂肪酸 37.92 重量部、ペンタエリスリトール 15.29 重量部、ネオペンチルグリコール 8.84 重量部、更に、反応で生成する水を除くために仕込み量の 3 重量%のキシレンを加え、230℃で反応させ、酸価 10 となるまで反
20 応を行った後、冷却した。得られた樹脂にキシレン／n-ブタノール=8／2（容積比）の混合溶剤を加え、樹脂の不揮発分が 60%となるように調整した。その結果、粘度 X、酸価 9.5、GPC での重量平均分子量 52000、数平均分子量 1950、脂肪酸含有量 45 重量%のポリエステル樹脂溶液を得た。用いた原料において、総水酸基モル数は総カルボキシル基モル数の 1.22 倍であった。
25 得られたポリエステル樹脂溶液は、透明でガードナー色数 4 のほとんど無色の流動性液体であり、実施例 1～4 で得られた、本発明の改質ポリエステル樹脂の特性と同等の特性を有することが分かった。

産業上の利用の可能性

本発明は、資源のリサイクルを容易に行うことができる方法であって、テレフタル酸を多塩基酸の主成分とする、容器や産業廃棄物としてのポリエステルチップから、特殊な設備を必要とせずに改質ポリエステル樹脂を得ることができるものである。これにより、これまで用途が限定されていた改質ポリエステル樹脂を

5 塗料等のバインダーに利用することができる。

本発明では、小さな寸法のポリエステルチップを使用するため、解重合前のポリエステル溶解時間を著しく短縮することができ、かつ生産効率も高い。また、上記溶解時のオーバーヒートによる原料の焦げ付きおよび黄変等の不都合も生じない。

10 また、本発明で得られる改質ポリエステル樹脂は、特定の樹脂特数値を有しており、塗料等のバインダーに適している。

請求の範囲

1. テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステルチップ (a)、ポリオール (b) 及び多塩基酸 (c) の合計を 100 重量部として、
 - 5 前記ポリエステルチップ (a) 5～60 重量部と、
前記ポリオール (b) 5～40 重量部とをエステル交換反応をさせ、ついで
前記多塩基酸 (c) 10～60 重量部を反応させて、
数平均分子量 1000～10000、酸価 1～100、OH 価 30～200 の改質ポリエステル樹脂を得るポリエステルチップの再利用方法であって、
 - 10 前記改質ポリエステル樹脂を得るのに用いる原料において、総水酸基モル数が総カルボキシル基モル数の 1.03 倍以上であることを特徴とするポリエステルチップの再利用方法。
2. テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステルチップ (a)、ポリオール (b) 及び多塩基酸 (c) の合計を 100 重量部として、
 - 15 前記ポリエステルチップ (a) 5～60 重量部と、
前記多塩基酸 (c) 10～60 重量部とをエステル交換反応をさせ、ついで
前記ポリオール (b) 5～40 重量部を反応させて、
数平均分子量 1000～10000、酸価 1～100、OH 価 30～200 の改質ポリエステル樹脂を得るポリエステルチップの再利用方法であって、
 - 20 前記改質ポリエステル樹脂を得るのに用いる原料において、総水酸基モル数が総カルボキシル基モルの 1.03 倍以上であることを特徴とするポリエステルチップの再利用方法。
- 25 3. テレフタル酸を多塩基酸の主成分とするポリエステルチップ (a) が、ポリエチレンテレフタレートおよび／またはポリブチレンテレフタレートからなるものである請求項 1 又は 2 記載のポリエステルチップの再利用方法。
4. 請求項 1、2 又は 3 記載のポリエステルチップの再利用方法により得られる

改質ポリエステル樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G63/91, C08J11/24 CFD

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G63/00-63/91, C08J11/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 638621, A (Nippon Paint Co., Ltd.), 15 February, 1995 (15.02.95), page 4, lines 11 to 23; page 26, lines 17 to 22 & JP, 8-12925, A page 2, left column, lines 2 to 8; page 4, right column, lines 15 to 39 & US, 5525670, A	4
A	US, 3951886, A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 20 April, 1976 (20.04.76), Column 12, lines 56 to 66 & JP, 49-120930, A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 11 December, 2000 (11.12.00)

Date of mailing of the international search report
 19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/91, C08J11/24 CFD

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G63/00-63/91, C08J11/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 638621, A (Nippon Paint Co., Ltd.)、 15. 2月. 1995 (15. 02. 95)、第4頁第11行-第 23行、第26頁第17行-第22行& JP, 8-12925, A、第2頁左欄第2行-第8行、第4頁右欄第15行-第39行& US, 5525670, A	4
A	US, 3951886, A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha)、 20. 4月. 1976 (20. 04. 76)、第12欄第56行- 第66行& JP, 49-120930, A	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 12. 00

国際調査報告の発送日

191200

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456